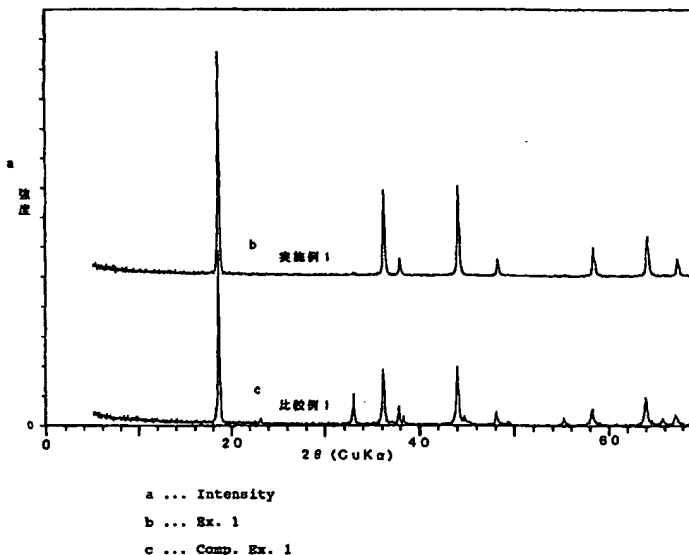


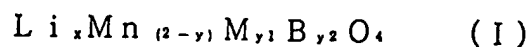


(51) 国際特許分類6 C01G 45/00, H01M 4/50	A1	(11) 国際公開番号 WO98/50308 (43) 国際公開日 1998年11月12日(12.11.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/02011 (22) 国際出願日 1998年5月6日(06.05.98) (30) 優先権データ 特願平9/134391 1997年5月7日(07.05.97) JP 特願平9/368239 1997年12月26日(26.12.97) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 富士化学工業株式会社 (FUJI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.)[JP/JP] 〒930-0397 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 Toyama, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 井上英俊(INOUE, Hidetoshi)[JP/JP] 菊谷和彦(KIKUYA, Kazuhiko)[JP/JP] 町村 等(MACHIMURA, Hitoshi)[JP/JP] 松原行雄(MATSUBARA, Yukio)[JP/JP] 〒930-0397 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富士化学工業株式会社内 Toyama, (JP)		(74) 代理人 弁理士 田中政浩(TANAKA, Masahiro) 〒104-0032 東京都中央区八丁堀3丁目21番3号 ライオンズマンション八丁堀第2-607号室 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: NOVEL PROCESS FOR PREPARING SPINEL TYPE LITHIUM MANGANESE COMPOSITE OXIDE AND CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR RECHARGEABLE BATTERY (54) 発明の名称 スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の新規な製造方法及び二次電池用正極活物質 (57) Abstract An improved process for preparing a spinel type lithium manganese composite oxide represented by the general formula (I): $\text{Li}_x \text{Mn}_{(2-y)} \text{M}_{y1} \text{B}_{y2} \text{O}_4$ wherein M represents at least one member selected from among Al, Cr, Fe, Ni, Co, Ga, and Mg; $0.9 \leq x \leq 1.1$; and $y = y_1 + y_2$, wherein $0.002 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq y_1 < 0.5$, and $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$ or represented by the general formula (Ia) $\text{Li}_x \text{Mn}_{(2-y)} \text{M}_y \text{O}_4$, which is the same as the general formula (I) except that y_2 is 0. In formula (Ia) M and x are each as defined above and $0.002 \leq y \leq 0.5$; and a cathode active material for a lithium ion rechargeable battery comprising the spinel type lithium manganese composite oxide having improved charge-discharge characteristics produced by the above method. The composite oxide thus produced is a novel one improved in cycle characteristics, particularly in charge-discharge cycle characteristics in a high-temperature (50 °C or above) environment, and hence is very useful from the viewpoint of industry.		



(57)要約

一般式(I)



(式中、MはAl、Cr、Fe、Ni、Co、Ga及びMgよりなる群から選ばれる少なくとも1種類であり、xは $0.9 \leq x \leq 1.1$ であり、yは $y = y_1 + y_2$ であり、y、 y_1 、 y_2 はそれぞれ $0.002 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq y_1 < 0.5$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$ を示す)

及び上記一般式(I)において y_2 が0である一般式(I a)



(式中、M、xは前記と同意義、yは $0.002 \leq y \leq 0.5$ を示す)

で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の改良された製造方法及びこの方法によって充放電特性の改良されたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質を提供することができる。

本発明の方法によって製造された複合酸化物は、従来にない、サイクル特性特に高温(50℃以上)環境下での充放電サイクル特性が改善されたものあり、産業上極めて有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	-KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

明 細 書

スピネル型リチウムマンガン複合酸化物の新規な製造方法及び

二次電池用正極活物質

技術分野

- 5 本発明は、高温下（50℃以上）での充放電サイクル特性の改善されたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法及びこの方法によって製造されたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質に関する。

10 背景技術

- 近年、小型電子機器の小型化、携帯化に伴い、軽量で高エネルギー密度を有するリチウム二次電池の需要が高まっている。その中でも4V系リチウムイオン電池の正極材料となりうるスピネル型 LiMn_2O_4 は原料であるマンガンが資源的に豊富であり、しかも廉価であるため、電気自動車等の汎用品用の電池材料として注目されている。

- 15 しかしながら、スピネル型 LiMn_2O_4 は比較的高い電池容量を示す材料であるが、充放電におけるサイクル特性、特に高温下（50℃以上）でのサイクル特性、あるいはMnの電解液への溶出などに問題がある。

- このような問題点を解決するために、スピネル型 LiMn_2O_4 構造中のMnの一部を他の金属で置き換えることが提案されている。これは、6方向に酸素を配置した MnO_6 八面体は、構造の中心に位置するMnのイオン半径が大きいと、八面体の外側に位置する酸素原子間の隙間が多くなり構造的に不安定になるが、八面体の中心に位置するイオンを
- 20

Mnより小さいイオンで置換することにより、酸素原子間の隙間が少なくパッキングがよくなるので構造が安定化する。さらに、電解液に対する反応性が低下し、電解液へのMn溶出が顕著に少なくなることが期待される。

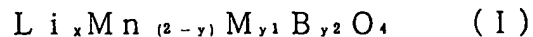
5 Mnの一部を他の金属で置換した複合酸化物の製造方法としては、
Alで置換した方法（特開平4-289662号公報、特開平2-220358号公報等）、Bで置換した方法（特開平8-195200号公報）、あるいはCr、
Feで置換した方法（特開平9-245836号公報）等が開示されているが、
10 いずれの製造方法も水に不溶のMnの酸化物又は水酸化物と他の金属成分を粉末混合した後焼成する、いわゆる乾式法であるため、置換しようとした金属が均一にMnに固溶したものが得られていない。そのため、
LiMn₂O₄の欠点である充放電サイクル特性、特に高温下(50℃以上)でのサイクル特性あるいはMnの電解液への溶出が十分に解決したものは未だ得られていない。

15 また、Mn系二次電池は電気自動車等又はノート型パソコン等の電源材料として注目されているが、これらのものは常温よりも比較的高温の環境下で使用されることが多く、高温での充放電サイクル特性の改善が望まれている。

20 発明の開示

本発明は、Mnの一部を他の金属で均一に固溶させ、高温(50℃以上)環境下での充放電サイクル特性が改善されたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法及びこの方法によって製造されたスピネル型リチウムマンガン複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、本発明の製法により得られる一般式(I)

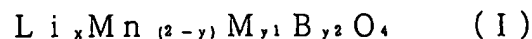


(式中、MはAl、Cr、Fe、Ni、Co、Ga及びMgの群から選ばれる少なくとも一種類であり、xは $0.9 \leq x \leq 1.1$ であり、yは $y = y_1 + y_2$ であり、 $0.002 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq y_1 < 0.5$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$ を示す) 及び上記一般式(I)において y_2 が0である一般式(Ia)



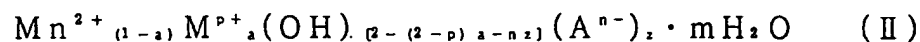
(式中、M、xは前記と同意義、yは $0.002 \leq y \leq 0.5$ を示す)で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物が上記課題を解決し得ることを見出した。さらにはAl、Cr、Fe、Ni、Co、Ga、Mg及びBよりなる群から選ばれる少なくとも一種類の金属でMnの一部を置換し、均一固溶させたものはリチウムイオン二次電池用正極活物質として用いることにより、常温より比較的高温(50℃以上)の環境下での充放電特性が改善されることを見出し、本発明はこれらの知見に基づくものである。

すなわち、本発明は、一般式(I)



(式中、MはAl、Cr、Fe、Ni、Co、Ga及びMgよりなる群から選ばれる少なくとも一種類であり、xは $0.9 \leq x \leq 1.1$ であり、yは $y = y_1 + y_2$ であり、 $0.002 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq y_1 < 0.5$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$ を示す)

で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、一般式(II)



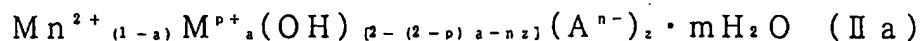
(式中、 M^{p+} は Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ga^{3+} 及び
 Mg^{2+} よりなる群から選ばれた少なくとも1種類の p 価 ($p = 2 \sim$
 3)の金属カチオン、 A^{n-} は NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、
 CH_3COO^- 等の n 価 ($n = 1 \sim 2$) のアニオン、 a 、 z 及び m はそれ
 5 ぞれ、 $0 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.03 < z < 0.3$ 、 $0 < m$ を示す)

で示される複合水酸化マンガン化合物を水媒体下で懸濁させ、ホウ酸イ
 オンを含む水溶液を添加し、水溶性リチウム化合物を水媒体中で全金属
 に対するモル比で表される、 $Li / (Mn + B)$ のモル比 $= 0.45 \sim 0.55$
 [但し、一般式(II)において $a = 0$ の場合に限る] 又は $Li / (Mn$
 10 $+ M + B)$ のモル比 $= 0.45 \sim 0.55$ となる範囲に添加し、得られたスラリ
 ーを噴霧又は凍結乾燥し、 $600 \sim 900^\circ C$ で焼成することを特徴とするスピ
 ネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法、及び上記一般式(I)に
 おいて y_2 が0である一般式(Ia)



15 (式中、 M および x は前記と同意義、 y は $0.002 \leq y \leq 0.5$ を示す)

で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、
 一般式(IIa)

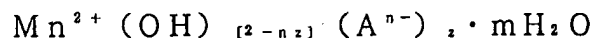


(式中、 M^{p+} は Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ga^{3+} 及び
 20 Mg^{2+} よりなる群から選ばれた少なくとも1種類の p 価 ($p = 2 \sim$
 3)の金属カチオン、 A^{n-} は NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、
 CH_3COO^- 等の n 価 ($n = 1 \sim 2$) のアニオン、 a 、 z 及び m はそれ
 ぞれ、 $0.001 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.03 < z < 0.3$ 、 $0 < m$ を示す)

で示される複合水酸化マンガン化合物と、水溶性リチウム化合物を水媒
 体中で、 $Li / (Mn + M)$ のモル比 $= 0.45 \sim 0.55$ となる範囲に添加し、

得られたスラリーを噴霧又は凍結乾燥し、600～900℃で焼成することを特徴とするスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法である。

本発明の製造方法は、以下に述べるように二つの特徴を有する。その第一の特徴は、一般式（I）で $y_1 \neq 0$ の場合又は一般式（I a）では、
 5 水酸化マンガンに上記Mによって表される金属、即ちAl、Cr、Fe、Ni、Co、Ga及びMgから選ばれる少なくとも一種類の金属が固溶又は結合した複合水酸化マンガン化合物（II）又は（II a）を合成することにある。このような複合水酸化マンガン化合物を合成することにより、焼成前のMnに上記Mによって表される少なくとも一種類の金属カ
 10 チオンを均一に固溶又は結合させた状態で焼成を行うことができる。又、一般式（I）で $y_1 = 0$ の場合は一般式（II）表示化合物のうちの



で示される水酸化マンガン塩を合成することにある。

一般式（I）では、上記合成で得られた複合水酸化マンガン化合物を
 15 濾過、水洗、水に懸濁させ、ホウ酸イオンを含む水溶液を添加することにより、Bを含むスラリーとすることが出来る。この製法により、上記複合水酸化マンガン化合物の一次粒子にまで均一にBを添加することが出来る。さらに、Bを含む上記スラリーに水溶性リチウム化合物を水媒体中で添加し、乾燥、焼成することにより、容易に一般式（I）で示さ
 20 れる均一固溶したスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を得ることが出来る。

一般式（I a）では、この合成で得られた複合水酸化マンガン化合物を濾過、水洗、水に懸濁させ、水溶性リチウム化合物を水媒体中で添加し、乾燥、焼成することにより、容易に一般式（I a）で示される均一固溶したスピネル型リチウムマンガン複合酸化物を得ることが出来る。

本発明の複合酸化物は LiMn_2O_4 の欠点であるサイクル特性、特に室温以上の比較的高温（具体的には 50°C 以上）での充放電特性等が著しく改善されたものであり、本発明の複合酸化物をリチウムイオン二次電池用正極活物質として用いることにより、前述の諸問題が初めて解決できるに至った。

第二の特徴は、上記複合水酸化マンガン化合物（Ⅱ）又は（Ⅱa）と水溶性リチウム化合物より得られたスラリーを噴霧乾燥又は凍結乾燥によって乾燥させることである。噴霧乾燥は、スラリーをノズル又はディスクアトマイザーで噴霧し、瞬時に乾燥するため、複合水酸化マンガン化合物（Ⅱ）又は（Ⅱa）、ホウ酸イオン及び水溶性リチウム化合物が一次粒子レベルで均一に分散したまま乾燥でき、組成物が均一である。また乾燥時にかかる熱エネルギーによって極めて良好な一般式（Ⅰ）、（Ⅰa）の前駆物質を得ることができる。従って、これを焼成することにより目的とするスピネル系均一な固溶体が Mn_2O_3 等の不純物を副生することなく得られ、第一の特徴同様、サイクル特性、特に高温での充放電特性を改善した均一固溶体を得られる。凍結乾燥によっても複合水酸化マンガン固溶体（Ⅱ）又は（Ⅱa）と水溶性リチウム化合物が一次粒子レベルで均一に分散した組成物の均一性が高い状態で乾燥することができるので極めて良好な一般式（Ⅰ）、（Ⅰa）で示される複合酸化物の前駆物質を得ることができる。

上記スラリーの乾燥方法としては、噴霧又は凍結乾燥法が挙げられ、瞬時に乾燥でき、且つ球状物を大量に得ることができる噴霧乾燥方法が、球状造粒性、組成物の均一性の観点からより好ましい。

所望により乾燥物の嵩密度をあげるため、圧縮成型等の方法により成型した後焼成することもできる。乾燥物の圧縮成型を行うには、噴霧乾

燥品は特に工業的な面から好ましい。

尚、乾燥までの雰囲気については、特に制限はないが、所望により、非酸素雰囲気下、例えば窒素雰囲気下で行ってもよい。非酸素雰囲気下で行うことにより Mn^{3+} の生成を抑制でき、目的とする酸化物固溶体
5 得られやすい。また、合成時に還元剤、例えば水素化ホウ素リチウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素ナトリウム等の無機系還元剤、アスコルビン酸等の有機系還元剤を存在させて行うことにより、非酸素雰囲気と同様に Mn^{3+} の生成を抑制でき、目的とする酸化物固溶体
10 得られやすい。還元剤の添加量は特に制限されないが、通常反応容量あたり1～10重量%であればよい。

水溶性リチウム化合物としては、焼成時に揮散する陰イオンを含むものが好適に使用される。水溶性リチウム化合物としては、例えば水酸化リチウム、硝酸リチウム、シュウ酸リチウム又はこれらの水和物等は焼成時に揮発する陰イオンであるので、好適である。本発明においては
15 これらの化合物の中から1種類以上を任意に選択して用いることができる。

Bとしてはホウ酸を挙げることができる。ホウ酸は水に容易に溶解させることができる。

本発明の一般式(I)、(I a)で示されるスピネル型複合酸化物の製造に用いる上記一般式(II)、(II a)表示の水酸化マンガン化合物
20 は以下の製造方法により得ることができる。

すなわち、一般式(II)で $a \neq 0$ の場合並びに一般式(II a)の場合は、水媒一般式(II)で $a \neq 0$ の場合又は一般式(II a)の場合は、水媒体下、 $M/(Mn+M)$ 原子比が0.001～0.25となるようにMnの水溶性塩とMによって表される金属の水溶性塩の混合水溶液を調製し、この混合水溶液とアルカリ水溶液をpH 8以上になるように同時添加反応を

行い、得られた反応生成物を濾過、水洗する方法により得られる。あるいは一般式(Ⅱ)で $a = 0$ の場合は、Mnの水溶性塩水溶液を調製し、この水溶液に攪拌下、アルカリを添加して系のpHを8以上に保って反応を行い、得られた反応生成物を濾過、水洗することにより得られる。

5 このものは、そのまま、或いは水に懸濁させて次工程に使用することができる。上記反応は、非酸素雰囲気下、例えば、窒素をバブリングさせながら、強攪拌下で行い、反応温度は25℃、滞留時間30分とした場合が特に好ましい。

本発明で用いるアルカリとしてはアルカリ金属類の水酸化物等であり、
10 例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を挙げることができる。好ましくは水酸化ナトリウムである。

一般式(Ⅱ)又は(Ⅱa)中の A^{n-} は、 n 価のアニオンを示し、例えば、 NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CH_3COO^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等のアニオンを挙げることができる。好ましくは NO_3^- 、 CO_3^{2-} である。

15 本発明の製造に用いるMで示される各種金属化合物は水溶性のものであれば特に制限はない。例えば、金属の炭酸塩、金属の硝酸塩、有機金属錯体由来するもの等を挙げることができる。好ましくは以下に示すものである。例えばマンガンの水溶性塩としては、硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン等、Alの水溶性塩としては、塩化アルミニウム等、
20 Crの水溶性塩としては硝酸クロム9水和物等、Feの水溶性塩としては塩化鉄、硝酸鉄9水和物等、Niの水溶性塩としては硝酸ニッケル、Coの水溶性塩としては硝酸コバルト6水和物等、Gaの水溶性塩としては、硝酸ガリウム、Mgの水溶性塩としては塩化マグネシウム等を挙げることができる。

本発明において出発原料として使用される水酸化マンガン化合物(Ⅱ)

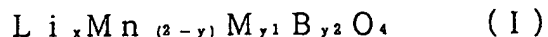
又は(Ⅱ a)は以下に述べる、いわゆる種循環反応方法によっても製造することができる。すなわち、Mnの水溶性塩及びM (Al、Cr、Fe、Ni、Co、Ga及びMgのうちの少なくとも1種類)によって表される水溶性塩を含有する水溶液あるいはMnの水溶性塩とアルカリ水溶液とをそれぞれの一定量を、例えばポンプを用いて連続的にオーバーフロー付き反応槽に供給し、攪拌下にpH 8以上で反応させ、オーバーフローした反応生成物スラリーをシックナーに導き、シックナーで濃縮されたスラリーを種として、連続的に反応槽に戻す製造方法である。この製法によれば、嵩密度が約2以上の水酸化マンガン化合物の固溶体を容易に製造することができる。

焼成は、大気中、酸素過剰雰囲気下で行うことができるが、好ましくはより経済的な大気下である。

焼成温度は、600～900℃、好ましくは700～800℃、より好ましくは750℃である。600℃以下では十分な電池容量を有するものが得られず、900℃を超える温度では生成物が分解しやすくなる。焼成雰囲気は特にコントロールする必要がなく、大気下で十分である。

焼成時間は特に制限はないが1時間以上、好ましくは5～20時間、より好ましくは、約10時間である。所望により焼成後の嵩密度をあげるためには、圧縮成型等の方法により成型した後焼成することもできる。

このようにして得られた本発明の一般式(Ⅰ)、(Ⅰa)



で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物はリチウムイオン二次電池用正極活物質として有効に利用できる。

本発明の正極活物質の電池試験は、後述する試験例に示す方法の従っ

て試験用セルを作成し、試験を行った。高温（50℃以上）環境下での充放電特性の改善は、作成した試験用セルを60℃の恒温槽に入れ、充放電を行うことにより確認を行った。

5 本発明のスピンテル型リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質に用いたリチウムイオン二次電池の負極としては、リチウム金属、リチウム合金又はリチウムを吸蔵放出可能な化合物を用いることができる。リチウム合金としては、例えばリチウム／スズ合金、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／鉛合金等が挙げられる。また、リチウム吸蔵放出可能な化合物としては、黒鉛やグラファイト等の炭素質材料等を挙げること
10 ができる。

電解液は特に制限されないが、例えば、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル等のカーボネート類、スルホラン、ジメチルスルホキシド等のスルホラン類、γ-ブチロラクトン等のラクトン類、ジメトキシエタン等のエーテル類の有機溶媒を少なくとも1種類用いることができる。

15 電解質は特に制限されないが、例えば、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ素リチウム、六フッ化リン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒中に溶解したものや、無機系及び有機系のリチウムイオン導電性の固体電解質等を用いることができる。

20

図面の簡単な説明

図1は実施例1及び比較例1で得られたリチウムマンガン複合酸化物粉末のX線回折スペクトル図である。

図2は実施例5～8及び比較例3で得られたリチウムマンガン複合酸化物粉末のX線回折スペクトル図である。

図3は実施例9～12及び比較例4で得られたリチウムマンガン複合酸物粉末のX線回折スペクトル図である。

発明を実施するための最良の形態

5 以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。

実施例1

$A\ell / (Mn + A\ell)$ の原子比が0.05となるように2.0mol/ ℓ の硝酸マンガンと硝酸アルミニウムの混合水溶液を100ml調製し、この混合水溶液を4.0mol/ ℓ の水酸化ナトリウム水溶液100mlに添加した。尚、反
 10 応は窒素バブリングのもと強撹拌下で行い、反応温度は25℃とした。得られた反応液を、窒素雰囲気下、濾過、水洗後、水に懸濁させることにより、組成式 $Mn_{0.941}Al_{0.051}(OH)_{1.988}(NO_3)_{0.047} \cdot 0.10H_2O$ で表される1mol/ ℓ のスラリーを得た。(なお、この組成式は反応生成物の一部を取り出し、110℃で一晩乾燥したものであり、他の実施例に
 15 においても同様である)。この懸濁液の $(Mn + A\ell)$ に対し原子比が $Li / (Mn + A\ell) = 0.51$ に相当する量の3.0mol/ ℓ 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。洗浄から乾燥までの操作は、非酸化性雰囲気(窒素雰囲気)が保たれる環境で行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉(山田電気製TF-630型)に
 20 て大気下750℃、10時間焼成し、メノウ乳鉢で解砕して組成式 $Li_{0.997}Mn_{1.997}Al_{0.093}O_4$ で表される粉体を得た。

得られた粉体のX線回折図のX線のピークは全てスピネル型 $LiMn_2O_4$ に帰属されるものであった。

格子定数は8.16オングストロームであった。

実施例 2

$A\ell / (Mn + A\ell)$ 原子比が0.05となるように2.0mol/ ℓ の硫酸マンガンと硫酸アルミニウムの混合水溶液にアスコルビン酸を混合水溶液容量に対して2% (w/v) 添加し、それと2.5mol/ ℓ の炭酸ナトリウム水溶液を調製した。上記2種の溶液と4.0mol/ ℓ の水酸化ナトリウム水溶液を反応pH 9.0になるように同時添加を行い、反応温度25℃、滞留時間30分で連続反応を行った。得られた液を連続的にシックナーに入れ濃縮後、原料添加速度の20倍の速度で反応層に戻す、いわゆる種循環反応を行った。得られた反応液を、濾過、水洗後、水に懸濁させることにより、組成式 $Mn_{0.920}A\ell_{0.080}(OH)_{2.000}(CO_3)_{0.040} \cdot 0.11H_2O$ で表される1mol/ ℓ のスラリーを得た。この懸濁液の $(Mn + A\ell)$ に対し原子比が $B / (Mn + A\ell) = 0.02$ に相当する1.0mol/ ℓ - H_3BO_3 及び $Li / (Mn + A\ell + B) = 0.51$ に相当する量の3.0mol/ ℓ 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉（山田電気製TF-630型）にて大気下750℃、10時間焼成し、メノウ乳鉢で解砕して組成式 $Li_{1.010}Mn_{1.800}A\ell_{0.016}B_{0.04}O_4$ で表される粉体を得た。

得られた粉体のX線回析図のX線のピークは全てスピネル型 $LiMn_2O_4$ に帰属されるものであった。

格子定数は8.15オングストロームであった。

実施例 3

実施例2のA ℓ を用いない以外は同様に行った。即ち、2.0mol/ ℓ の硫酸マンガン水溶液にアスコルビン酸を水溶液容量に対して2% (w/v) 添加し、それと2.5mol/ ℓ の炭酸ナトリウム水溶液を調製した。上記2種の溶液と4.0mol/ ℓ の水酸化ナトリウム水溶液を反応pH 9.0に

なるように同時添加を行い、反応温度25℃、滞留時間30分で連続反応を行
 った。得られた液を連続的にシックナーに入れ濃縮後、原料添加速度
 の20倍の速度で反応層に戻す、いわゆる種循環反応を行った。得られた
 反応液を、濾過、水洗後、水に懸濁させることにより、組成式 Mn
 5 $_{1.000}(OH)_{1.954}(CO_3)_{0.023} \cdot 0.09H_2O$ で表される $1mol/\ell$ のスラ
 リーを得た。この懸濁液の Mn に対し原子比が $B/Mn = 0.02$ に相当す
 る $1.0mol/\ell - H_3BO_3$ 及び $Li/(Mn + B) = 0.51$ に相当する量の
 $3.0mol/\ell$ 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行
 った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉（山田電気製
 10 $TF-630$ 型）にて大気下 $750^\circ C$ 、10時間焼成し、メノウ乳鉢で解砕して
 組成式組成式 $Li_{1.013}Mn_{1.960}B_{0.04}O_4$ で表される粉体を得た。

得られた粉体の X 線解析図の X 線のピークは全てスピネル型 Li
 Mn_2O_4 に帰属されるものであった。

格子定数は 8.17 オングストロームであった。

15 比較例 1

$Al/(Mn + Al)$ 原子比 0.05 、 $Li/(Mn + Al)$ 原子比 0.51 にな
 るように、水酸化リチウム一水和物、二酸化マンガン及び硝酸アルミニ
 ウム(いずれも試薬特級、和光純薬製を使用)を秤量し、メノウ乳鉢で十
 分に混合後、乾燥ゲルをアルミナ製ボードに入れ管状炉にて大気下 900
 20 $^\circ C$ 、10時間焼成した。焼成物をメノウ乳鉢で解砕して組成式 $Li_{1.004}$
 $Mn_{1.903}Al_{0.097}O_4$ で表される粉体を得た。

得られた粉体の X 線解析図の X 線のピークはスピネル型 $LiMn_2O_4$
 の他に Mn_2O_3 に帰属されるものが観察された。

格子定数は 8.20 オングストロームであった。

比較例 2

B / (Mn + B) 原子比0.04、Li / (Mn + B) 原子比0.51になるように、水酸化リチウム一水和物、二酸化マンガン及び酸化（いずれも試薬特級、和光純薬製を使用）を秤量し、メノウ乳鉢で十分に混合後、
5 乾燥ゲルをアルミナ製ボードに入れ管状炉にて大気下900℃、10時間焼成した。焼成物をメノウ乳鉢で解砕して組成式 $\text{Li}_{1.013}\text{Mn}_{1.960}\text{B}_{0.040}\text{O}_4$ で表される粉体を得た。

得られた粉体のX線回析図のX線のピークはスピネル型 LiMn_2O_4 の他に $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に帰属されるものが観察された。

10 格子定数は8.20オングストロームであった。

試験例 1

上記実施例 1 及び比較例 1 の各複合酸化物を用いて以下の電池テスト（充放電テスト）を行った。

正極材料には、上記実施例及び比較例で得られた $\text{Li}_x\text{Mn}_{(2-x)}\text{M}_y\text{O}_4$ 、
15 25mgと導電性バインダーとしてTAB-2を16mgを混合し、ステンレスメッシュ上に圧縮成型を行い直径18mmのペレットを得た。得られたペレットを200℃で2時間以上乾燥し正極材料とした。

負極材料には圧延リチウム金属シートをステンレス基盤上に圧着したものを用い、隔膜にはポリプロピレン製多孔質膜（セルガード2502）と
20 グラスフィルター濾紙を用いた。

電解液には1 mol/l LiPF_6 を溶解させたエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート（1：2）を用い、試験用セル（半解放型セル）の組立から仕上げまでをアルゴン置換したドライボックス中で行った。この試験用セルを0.4 mA/cm²の定電流密度にて、3.5～4.5 Vの間で充放電を行った。この電池試験の結果、初期放電容量(mAh/g)、

50回目の放電容量(mAh) / g) 及び50回目の減衰率(%)は表1に示す通りであった。

表1

試料 番号	初期	50回目	50回目
	放電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	減衰率 (%)
実施例1	112.8	111.2	1.4
	114.5	113.6	0.6
	113.5	112.4	1.0
比較例1	90.6	63.8	29.8
	74.5	68.2	8.5
	83.7	72.5	13.4

比較例3

15 1.0mol/lの硝酸マンガンを調製し、この水溶液と1.0mol/lの水酸化ナトリウム溶液をpH9.0になるように同時添加を行い、連続反応を行った。尚、反応は窒素バブリングのもと強撹拌下で行い、反応温度は25℃、滞留時間30分とした。得られた反応液を、濾過、水洗後、水に懸濁させることにより、組成式 $Mn_{1.000}(OH)_{1.949}(NO_3)_{0.051} \cdot 0.10H_2O$ で表される1mol/lのスラリーを得た。この懸濁液のMnに

20 対し原子比がLi/Mn=0.51に相当する量の3.0mol/l水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉(山田電気製TF-630型)にて大気下750℃、10時間焼成し、メノウ乳鉢で解砕して組成式 $Li_{1.062}Mn_{1.954}O_4$ で表される粉体を得た。この粉体のX線回折図を図2に示す。得ら

れたX線のピークは全てスピネル型 LiMn_2O_4 に帰属されるものであった。

格子定数は8.23オングストロームであった。

実施例 4

- 5 $\text{Al} / (\text{Mn} + \text{Al})$ 原子比0.05となるように1.0mol/lの硝酸マンガ
 ンと硝酸アルミニウムの混合水溶液を調製した。この混合水溶液と
 1.0mol/lの水酸化ナトリウム溶液をpH11.0になるように同時添加を
 行い、連続反応を行った。尚、反応は窒素バブリングのもと強撹拌下で
 行い、反応温度は25℃、滞留時間30分とした。得られた反応液を、濾過、
 10 水洗後、水に懸濁させることにより、組成式 $\text{Mn}_{0.951}\text{Al}_{0.049}(\text{OH})_{1.998}(\text{NO}_3)_{0.051} \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$ で表される1mol/lのスラリーを得た。
 この懸濁液の $(\text{Mn} + \text{Al})$ に対し原子比が $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Al}) = 0.51$ に
 相当する量の3.0mol/l水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、
 噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉
 15 (山田電気製TF-630型)にて大気下750℃、10時間焼成し、メノウ乳
 鉢で解砕して組成式 $\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{1.907}\text{Al}_{0.099}\text{O}_4$ で表される粉体を得た。

この粉体のX線回折図を図2に示す。得られたX線のピークは全てスピネル型 LiMn_2O_4 に帰属されるものであった。

- 20 格子定数は8.21オングストロームであった。

実施例 5

$\text{Al} / (\text{Mn} + \text{Al})$ 原子比0.05となるように1.0mol/lの硝酸マンガ
 ンと硝酸アルミニウムの混合溶液を調製した。この混合溶液と1.0mol
 /lの水酸化ナトリウム溶液をpH11.0となるように同時添加を行い、
 連続反応を行った。尚、反応は窒素バブリングのもとで強撹拌下で行い、

反応温度は25℃、滞留時間30分とした。得られた反応液を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより、組成式 $Mn_{0.950}Al_{0.050}(OH)_{1.994}(NO_3)_{0.056} \cdot 0.10H_2O$ で表される 1 mol/l のスラリーを得た。この懸濁液の $(Mn + Al)$ に対して原子比が $B / (Mn + Al) = 0.02$ に相当する 1.0 mol/l $-H_3BO_3$ 、及び $Li / (Mn + Al + B) = 0.51$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをメノウ乳鉢で解砕して組成式 $Li_{1.013}Mn_{1.866}Al_{0.100}B_{0.040}O_4$ で表される粉体を得た。

この粉体の X 線回折図を図 2 に示す。得られた X 線のピークは全てスピネル型 $LiMn_2O_4$ に帰属されるものであった。

格子定数は 8.21 オングストロームであった。

実施例 6

$Cr / (Mn + Cr)$ 原子比 0.03 となるように 1.0 mol/l の硝酸マンガ
ンと硝酸クロム(Ⅲ)の混合水溶液を調製した。以下実施例 4 と同様に処
理し、組成式 $Mn_{0.970}Cr_{0.030}(OH)_{1.991}(NO_3)_{0.039} \cdot 0.12H_2O$
で表される 1 mol/l のスラリーを得た。この懸濁液の $(Mn + Cr)$ に
対し原子比が $Li / (Mn + Cr) = 0.51$ に相当する量の 3.0 mol/l 水
酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られ
た乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉にて大気下 750℃、10 時間
焼成し、メノウ乳鉢で解砕して組成式 $Li_{1.050}Mn_{1.924}Cr_{0.060}O_4$
で表される粉体を得た。

この粉体の X 線回折図を図 2 に示す。得られた X 線のピークは全てスピネル型 $LiMn_2O_4$ に帰属されるものであった。

格子定数は 8.23 オングストロームであった。

実施例 7

$\text{Fe} / (\text{Mn} + \text{Fe})$ 原子比 0.03 となるように 1.0 mol/l の硝酸マンガ
 ンと硝酸鉄(Ⅲ)の混合水溶液を調製した。以下実施例 4 と同様に処理し、
 組成式 $\text{Mn}_{0.970} \text{Fe}_{0.030} (\text{OH})_{1.995} (\text{NO}_3)_{0.035} \cdot 0.10 \text{H}_2\text{O}$ で表さ
 れる 1 mol/l のスラリーを得た。この懸濁液の $(\text{Mn} + \text{Fe})$ に対し
 原子比が $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Fe}) = 0.51$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リ
 チウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥
 ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉にて大気下 750°C 、10 時間焼成し、
 メノウ乳鉢で解砕して組成式 $\text{Li}_{1.054} \text{Mn}_{1.876} \text{Fe}_{0.059} \text{O}_4$ で表され
 る粉体を得た。

この粉体の X 線回折図を図 2 に示す。得られた X 線のピークは全てス
 ピネル型 LiMn_2O_4 に帰属されるものであった。

格子定数は 8.23 \AA であった。

実施例 8

$\text{Ni} / (\text{Mn} + \text{Ni})$ 原子比 0.03 となるように 1.0 mol/l の硝酸マン
 ガンと硝酸ニッケルの混合溶液を調製した。以下実施例 4 と同様に処理
 し、組成式 $\text{Mn}_{0.971} \text{Ni}_{0.029} (\text{OH})_{1.978} (\text{NO}_3)_{0.022} \cdot 0.12 \text{H}_2\text{O}$ で
 表される 1 mol/l のスラリーを得た。この懸濁液の $(\text{Mn} + \text{Ni})$ に対
 し原子比が $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Ni}) = 0.51$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸
 化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた
 乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉にて大気下 750°C 、10 時間
 焼成し、メノウ乳鉢で解砕して組成式 $\text{Li}_{1.033} \text{Mn}_{1.904} \text{Ni}_{0.059} \text{O}_4$
 で表される粉体を得た。

この粉体の X 線回折図を図 2 に示す。得られた X 線のピークは全てス
 ピネル型 LiMn_2O_4 に帰属されるものであった。

格子定数は8.23オングストロームであった。

実施例9

Co / (Mn + Co) 原子比0.03となるように1.0mol/lの硝酸マンガ
ンと硝酸コバルトの混合水溶液を調製した。以下実施例4と同様に処
理し、組成式 $Mn_{0.970}Co_{0.030}(OH)_{1.967}(NO_3)_{0.033} \cdot 0.11H_2O$
5 で表される1mol/lのスラリーを得た。この懸濁液の(Mn + Co)に
対し原子比がLi / (Mn + Co) = 0.51に相当する量の3.0mol/l水
酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られ
た乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉(山田電気製 TF-630型)
10 にて大気下750℃、10時間焼成し、メノウ乳鉢で解砕して組成式 $Li_{1.022}Mn_{1.911}Co_{0.060}O_4$ で表される粉体を得た。

この粉体のX線回折図を図3に示す。得られたX線のピークは全てスピ
ネル型 $LiMn_2O_4$ に帰属されるものであった。

格子定数は8.23オングストロームであった。

15 実施例10

Ga / (Mn + Ga) 原子比0.03となるように1.0mol/lの硝酸マンガ
ンと硝酸ガリウムの混合水溶液を調製した。以下、実施例4と同様に処
理し、組成式 $Mn_{0.969}Ga_{0.031}(OH)_{1.992}(NO_3)_{0.039} \cdot 0.10H_2O$
で表される1mol/lのスラリーを得た。この懸濁液の(Mn + Ga)に
20 対し原子比がLi / (Mn + Ga) = 0.51に相当する量の3.0mol/l水
酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた
乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉にて大気下750℃、10時間
焼成し、メノウ乳鉢で解砕して組成式 $Li_{1.051}Mn_{1.896}Ga_{0.060}O_4$
で表される粉体を得た。

この粉体のX線回折図を図3に示す。得られたX線のピークは全てス

ピネル型 LiMn_2O_4 に帰属されるものであった。

格子定数は 8.23 オングストロームであった。

実施例 11

5 $\text{Mg} / (\text{Mn} + \text{Mg})$ 原子比 0.03 となるように 1.0 mol/l の硝酸マンガ
ンと硝酸マグネシウムの混合水溶液を調製した。以下実施例 4 と同様に
処理し、組成式 $\text{Mn}_{0.971}\text{Mg}_{0.029}(\text{OH})_{1.971}(\text{NO}_3)_{0.029} \cdot 0.12\text{H}_2\text{O}$
で表される 1 mol/l のスラリーを得た。この懸濁液の $(\text{Mn} + \text{Mg})$
に対し原子比が $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Mg}) = 0.51$ に相当する量の 3.0 mol/l
10 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得ら
れた乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉にて大気下 750℃、10
時間焼成し、メノウ乳鉢で解砕して組成式 $\text{Li}_{1.020}\text{Mn}_{1.928}\text{Mg}_{0.059}$
 O_4 で表される粉体を得た。

この粉体の X 線回折図を図 3 に示す。得られた X 線のピークは全てス
ピネル型 LiMn_2O_4 に帰属されるものであった。

15 格子定数は 8.23 オングストロームであった。

実施例 12

$\text{Al} / (\text{Mn} + \text{Al})$ 原子比 0.05 となるように 2.0 mol/l の硫酸マン
ガンと硫酸アルミニウムの混合水溶液と 2.5 mol/l の炭酸ナトリウム水
溶液を調製した。上記 2 種の溶液と 4.0 mol/l の水酸化ナトリウム水溶
20 液を pH 9.0 となるように同時添加を行い、反応温度 25℃、滞留時間 30
分で連続反応を行った。得られた液を連続的にシックナーに入れ濃縮後、
原料添加速度の 20 倍の速度で反応槽に戻す、いわゆる種循環反応を行
った。得られた反応液を、濾過、水洗後、水に懸濁させることにより、
組成式 $\text{Mn}_{0.949}\text{Al}_{0.051}(\text{OH})_{1.967}(\text{CO}_3)_{0.042} \cdot 0.11\text{H}_2\text{O}$ で表さ
れる 1 mol/l のスラリーを得た。この懸濁液の $(\text{Mn} + \text{Al})$ に対して

原子比が $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Al}) = 0.51$ に相当する量の 3.0 mol/l 水酸化リチウム水溶液を滴下し反応させた後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉にて大気下 750°C で10時間焼成し、メノウ乳鉢で解砕して組成式 $\text{Li}_{1.013} \text{Mn}_{1.994} \text{Al}_{0.100} \text{O}_4$ で表される粉体を得た。

この粉体のX線回折図のX線のピークは全てスピネル型 LiMn_2O_4 に帰属されるものであった。

格子定数は 8.22 \AA であった。

比較例 4

$\text{Al} / (\text{Mn} + \text{Al})$ 原子比 0.05 、 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{Al})$ 原子比 0.51 になるように、水酸化リチウム一水和物、二酸化マンガン及び硝酸アルミニウムを秤量し、メノウ乳鉢で十分に混合後、乾燥ゲルをアルミナ製ボートに入れ管状炉にて大気下 750°C で10時間焼成した。焼成物をメノウ乳鉢で解砕して組成式 $\text{Li}_{1.004} \text{Mn}_{1.992} \text{Al}_{0.007} \text{O}_4$ で示される粉体を得た。得られた粉体のX線回折図はスピネル型 LiMn_2O_4 の他に Li_2MnO_3 、 Mn_2O_3 に帰属するものが観察された。

格子定数は 8.21 \AA であった。

試験例 2

上記実施例 5～12及び比較例 4 の各複合酸化物を用いて以下の電池テスト（充放電テスト）を行った。

電池テストの試験用セルの作成及び電解液は試験例 1 と同様に行った。試験用セルを 60°C の恒温槽に入れ、開回路の状態で30分間放置した後、 0.4 mA/cm^2 の電流密度にて、 $3.5 \sim 4.5 \text{ V}$ の間で定電流定電圧充放電を行った。この電池試験の結果、初期放電容量 (mAh/g)、50回目の放電容量 (mAh/g)、及び50回目の減衰率 (%) は表 2 に示す通りで

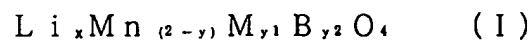
あった。

表 2

5	試料 番号	初 期	50回目	50回目	嵩密度 (g/ml)
		放電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	減衰率 (%)	
	比較例 3	131.3	95.6	27.19	1.51
	実施例 4	106.5	100.9	5.26	1.39
	" 5	103.6	96.5	6.85	1.37
10	" 6	120.7	111.7	7.45	1.64
	" 7	100.9	75.3	25.37	1.41
	" 8	103.9	102.2	1.64	1.55
	" 9	123.7	99.2	19.81	1.62
	" 10	122.2	104.1	14.81	1.49
15	" 11	117.5	101.9	13.28	1.43
	" 12	100.3	93.2	7.08	2.02
	比較例 4	98.3	68.5	30.32	1.42

産業上の利用可能性

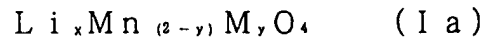
20 本発明により、高温（50℃以上）環境下での充放電サイクル特性が改善された一般式(I)



(式中、MはAl、Cr、Fe、Ni、Co、Ga及びMgよりなる群から選ばれる少なくとも1種類であり、xは $0.9 \leq x \leq 1.1$ であり、yは $y = y_1 + y_2$ であり、 $0.002 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq y_1 < 0.5$ 、 $0.002 \leq y_2$

≤ 0.1)

及び上記一般式(I)で y_2 が0である一般式(Ia)



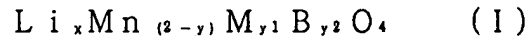
(式中、M、xは前記と同意義、yは $0.002 \leq y \leq 0.5$ を示す)

5 で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の新規な製造方法及
 びこの方法によって製造された複合酸化物からなるリチウムイオン二次
 電池用正極活物質を提供することができた。

 本発明によって製造された複合酸化物は、従来にない、サイクル特性、
 特に室温以上の高温(約50℃以上)での充放電特性が改良されたもので
10 あり、産業上極めて有用である。

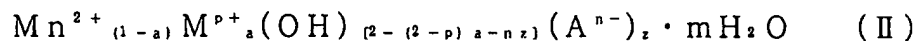
請求の範囲

1. 一般式(I)



(式中、MはAl、Cr、Fe、Ni、Co、Ga及びMgよりなる群から選ばれた少なくとも1種類の金属であり、xは $0.9 \leq x \leq 1.1$ であり、yは $y = y_1 + y_2$ であり、 $0.002 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq y_1 < 0.5$ 、 $0.002 \leq y_2 \leq 0.1$)

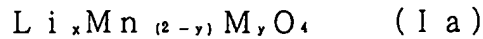
で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、一般式(II)



(式中、 M^{p+} は Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ga^{3+} 及び Mg^{2+} よりなる群から選ばれた少なくとも1種類のp価($p = 2 \sim 3$)の金属カチオン、 A^{n-} は NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 等のn価($n = 1 \sim 2$)のアニオン、a、z及びmはそれぞれ、 $0 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.03 < z < 0.3$ 、 $0 < m$ を示す)

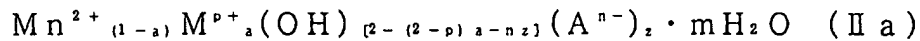
で示される複合水酸化マンガン化合物を水媒体下で懸濁させ、ホウ酸イオンを含む水溶液を添加し、水溶性リチウム化合物を水媒体中で全金属に対するモル比で表される、 $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{B})$ のモル比 $= 0.45 \sim 0.55$ 〔但し、一般式(II)において $a = 0$ の場合に限る〕又は $\text{Li} / (\text{Mn} + \text{M} + \text{B})$ のモル比 $= 0.45 \sim 0.55$ となる範囲に添加し、得られたスラリーを噴霧又は凍結乾燥し、 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とするスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

2. 一般式(I a)



(式中、MはAl、Cr、Fe、Ni、Co、Ga及びMgよりなる群から選ばれた少なくとも1種類の金属であり、xは $0.9 \leq x \leq 1.1$ であり、yは $0.002 \leq y \leq 0.5$ を示す)

で示されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法において、一般式(II a)



(式中、 M^{p+} は Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ga^{3+} 及び Mg^{2+} よりなる群から選ばれた少なくとも1種類のp価($p=2 \sim 3$)の金属カチオン、 A^{n-} は NO_3^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 CH_3COO^- 等のn価($n=1 \sim 2$)のアニオン、a、z及びmはそれぞれ、 $0.001 \leq a \leq 0.25$ 、 $0.03 < z < 0.3$ 、 $0 < m$ を示す)

で示される複合水酸化マンガン化合物と、水溶性リチウム化合物を水媒体中で、 $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{M})$ のモル比 $=0.45 \sim 0.55$ となる範囲に添加し、得られたスラリーを噴霧又は凍結乾燥し、 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とするスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

3. 一般式(II)又は(II a)表示の複合水酸化マンガン化合物が、一般式(II)で $a \neq 0$ の場合又は一般式(II a)の場合は、水媒体下、 $\text{M}/(\text{Mn}+\text{M})$ 原子比が $0.001 \sim 0.25$ となるようにMnの水溶性塩とMによって表される金属の水溶性塩の混合水溶液を調製し、この混合水溶液とアルカリ水溶液をpH 8以上になるように同時添加反応を行い、得られた反応生成物を濾過、水洗する方法により得られたものであるか、又は一般式(II)で $a=0$ の場合は、Mnの水溶性塩水溶液を調製し、こ

の水溶液とアルカリ水溶液をpH 8以上になるように同時添加反応を行い、得られた反応生成物を濾過、水洗する方法により得られたものである請求の範囲第1項又は第2項記載のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

5

4. 一般式(Ⅱ)又は(Ⅱa)表示の複合水酸化マンガン化合物が、一般式(Ⅱ)で $a \neq 0$ の場合又は一般式(Ⅱa)の場合は、水媒体下、 $M / (M_n + M)$ 原子比が0.001~0.25となるように M_n の水溶性塩と M によって表される金属の水溶性塩の混合水溶液を調製し、この混合水溶液に攪拌下、アルカリ水溶液を添加して系のpHを8以上に保って反応させる方法により得られたものであるか、又は一般式(Ⅱ)で $a = 0$ の場合は、 M_n の水溶性塩水溶液に攪拌下、アルカリ水溶液を添加して系のpHを8以上に保って反応させる方法により得られたものである請求の範囲第1項又は第2項記載のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

10

15

5. 一般式(Ⅱ)又は(Ⅱa)表示の複合水酸化マンガン化合物の生成反応を非酸化雰囲気下で行うことを特徴とする請求の範囲第3項又は第4項記載のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

20

6. 一般式(Ⅱ)又は(Ⅱa)表示の複合水酸化マンガン化合物の生成反応を還元剤の存在下、非酸化雰囲気下で行うことを特徴とする請求の範囲第3項又は第4項記載のスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

7. 一般式(Ⅱ)で $a \neq 0$ の場合又は(Ⅱa)表示の複合水酸化マンガン化合物の製造が、Mnの水溶性塩とMによって表される金属の水溶性塩の混合水溶液とアルカリ水溶液とをそれぞれの定量ポンプで連続的にオーバーフロー付き反応槽に供給し、攪拌下にpH8以上で反応させ、
5 オーバーフローした反応生成物スラリーをシックナーに導き、シックナーで濃縮されたスラリーを種として、連続的に反応槽に戻す方法で行われたことを特徴とする請求の範囲第3項記載のスピネル型リチウムマンガ複合酸化物の製造方法。
- 10 8. 請求の範囲第1項又は第2項記載の方法によって製造されたスピネル型リチウムマンガ複合酸化物を有効成分として含有することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質。
- 15 9. 高温下での充放電特性が改善された請求の範囲第8項記載のリチウムイオン二次電池用正極活物質。

面

1

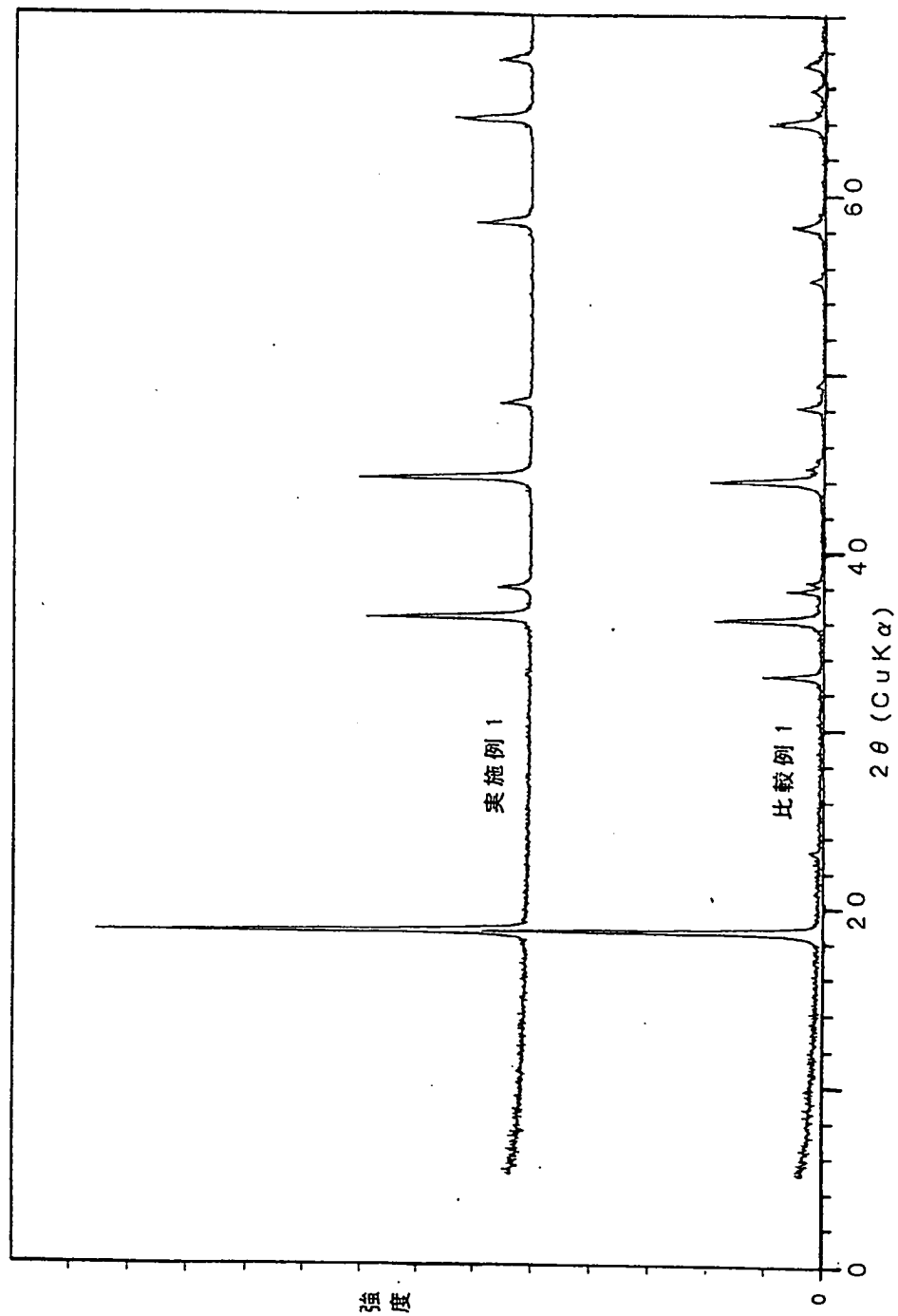
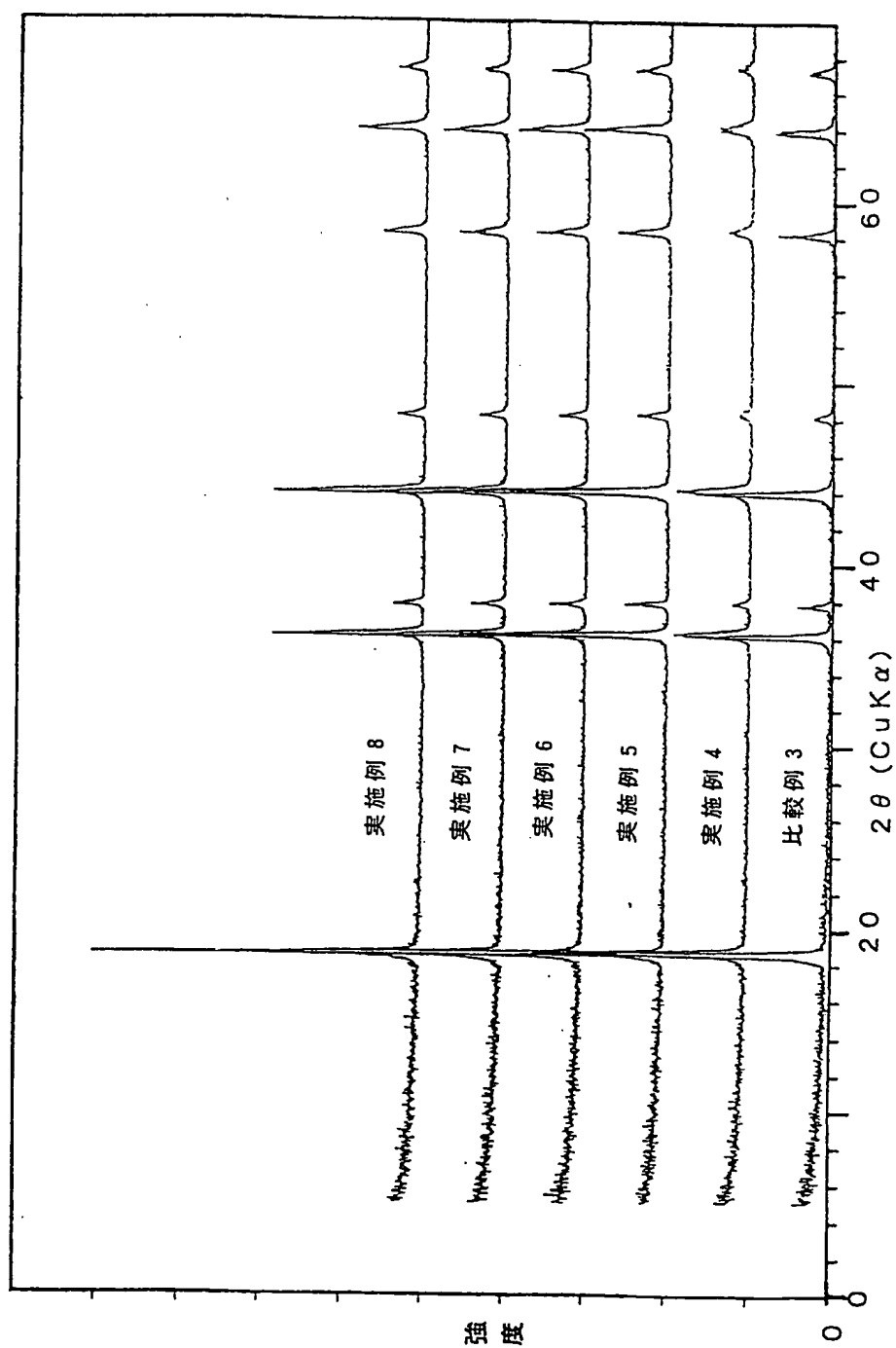
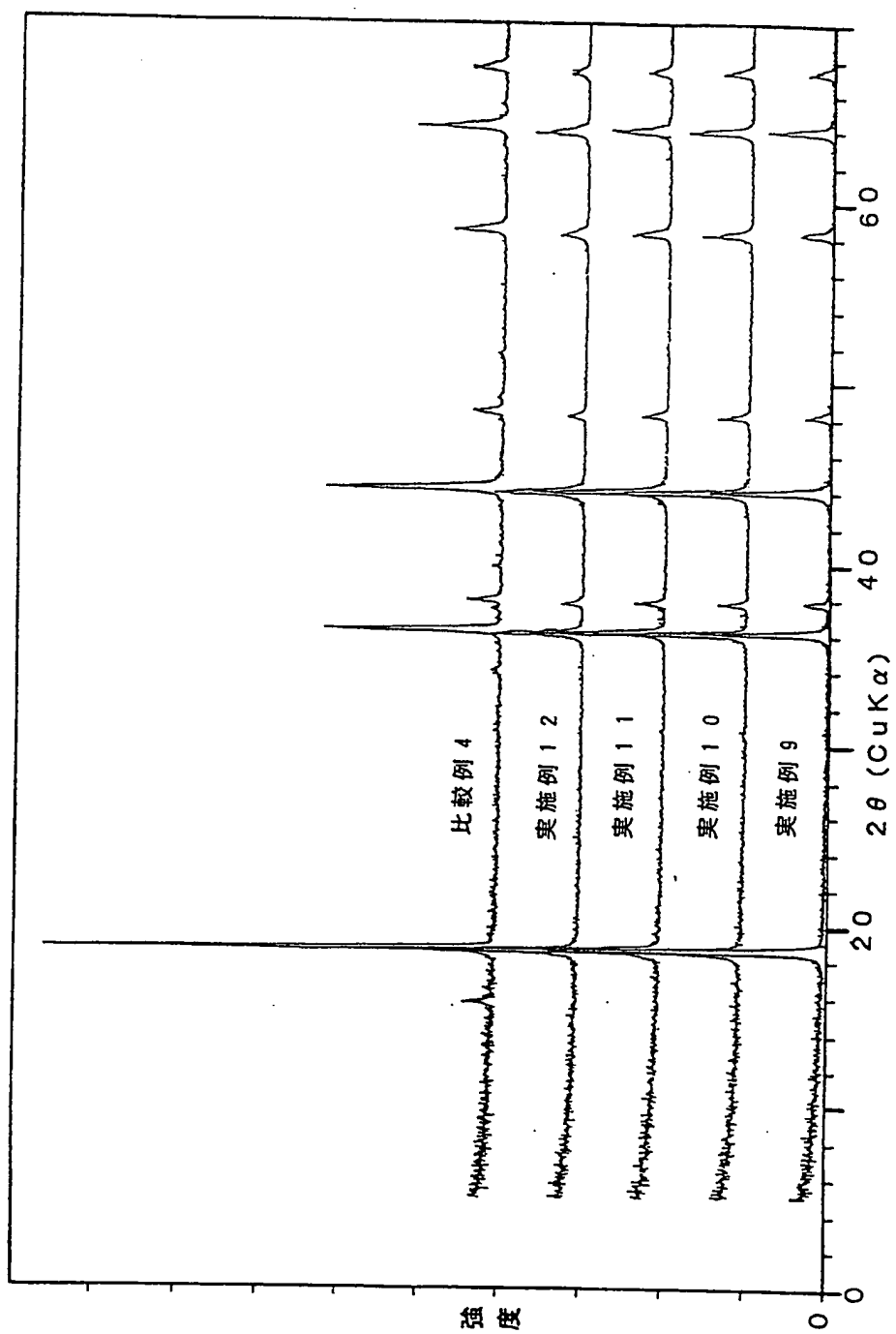


図 2



☒ 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁶ C01G45/00, H01M4/50		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁶ C01G45/00, H01M4/50		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1998 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1998 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1998		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-217451, A (Tosoh Corp.), August 27, 1996 (27. 08. 96), Claims (Family: none)	1-9
A	JP, 8-217452, A (Tosoh Corp.), August 27, 1996 (27. 08. 96), Claims (Family: none)	1-9
A	JP, 8-239221, A (BASF Magnetics GmbH.), September 17, 1996 (17. 09. 96), Claims & EP, 717455, A1 & DE, 19520874, A1	1-9
A	JP, 9-147867, A (Moli Energy (1990) Ltd.), June 6, 1997 (06. 06. 97), Claims & DE, 19636861, A1 & GB, 2305168, A & FR, 2738673, A1 & US, 5631104, A	1-9
A	JP, 9-194215, A (Kerr McGee Chemical Corp.), July 29, 1997 (29. 07. 97), Claims & US, 5639438, A & EP, 778629, A1	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search August 3, 1998 (03. 08. 98)		Date of mailing of the international search report August 11, 1998 (11. 08. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/02011

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 9-194214, A (Kerr McGee Chemical Corp.), July 29, 1997 (29. 07. 97), Claims & US, 5605773, A & EP, 779669, A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C01G45/00, H01M4/50

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C01G45/00, H01M4/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1998年
 日本国登録実用新案公報 1994-1998年
 日本国実用新案登録公報 1996-1998年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-217451, A (東ソー株式会社) 27. 8月. 1996 (27. 08. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 8-217452, A (東ソー株式会社) 27. 8月. 1996 (27. 08. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	J P, 8-239221, A (ビーエーエスエフ、マグネティックス、ゲゼルシャフト、ミット、ベシュレンクテル、ハフツング) 17. 9月. 1996 (17. 09. 96) 特許請求の範囲 & E P, 717455, A1 & D E, 19520874, A1	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 08. 98

国際調査報告の発送日

11.08.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 仁志

4 G 9157

電話番号 03-3581-1101 内線 3418

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 9-147867, A (モリ・エナジー (1990) リミテッド) 6. 6月. 1997 (06. 06. 97) 特許請求の範囲 & DE, 19636861, A1 & GB, 2305168, A & FR, 2738673, A1 & US, 5631104, A	1-9
A	J P, 9-194215, A (カーマックギー ケミカル コーポレーション) 29. 7月. 1997 (29. 07. 97) 特許請求の範囲 & US, 5639438, A & EP, 778629, A1	1-9
A	J P, 9-194214, A (カーマックギー ケミカル コーポレーション) 29. 7月. 1997 (29. 07. 97) 特許請求の範囲 & US, 5605773, A & EP, 779669, A1	1-9